

EP 0,544,158 B1

---

Translated from German by the Ralph McElroy Translation Company  
910 West Avenue, Austin, Texas 78701 USA

Code: 1505-74477

EUROPEAN PATENT OFFICE  
PATENT NO. 0 544 158 B1

Int. Cl.<sup>6</sup>:

C08F 26/06  
A61K 7/06

Filing No.:

92119414.8

Filing Date:

November 13, 1992

Publication Date of the Application:

June 2, 1993  
Patent Bulletin 1993/22

Patent Publication Date and Announcement of the  
Reference to the Granting of the Patent:

October 2, 1996  
Patent Bulletin 1996/40

Priority

Date:

November 26, 1991

Country:

Germany

No.:

4138763

USE OF HOMO- OR COPOLYMERS BASED ON QUATERNIZED  
1-VINYLMIDAZOLES AS ORGANIC POLYELECTROLYTES

Patentee:

BASF Aktiengesellschaft,  
67063 Ludwigshafen (Germany)

Inventors:

Dr. Harald Meyer  
W-6705 Deidesheim

Dr. Axel Sanner  
W-6710 Frankenthal

Dr. Rolf-Dieter Reinhardt  
W-6711 Laumersheim

Dr. Franz Frosch  
W-6702 Bad Duerkheim

Hans-Jürgen Raubenheimer  
6834 Ketsch (Germany)

Designated Contracting States:

Belgium, Germany, Spain,  
France, Great Britain, Italy

Citations:

EP-A-0 162 388

FR-A-1 089 847

DE-A-3 617 069

GB-A-2 161 172

Note: Within nine months after the announcement of the reference to the granting of the European patent, anyone can file opposition to the granted European patent with the European Patent Office. The opposition is to be submitted and substantiated in writing. It is considered to have been filed when the opposition fee has been paid. (Art. 99(1) European Patent Agreement).

#### Description

The invention under consideration concerns the use of homo- or copolymers based on quaternized 1-vinylimidazoles as organic polyelectrolytes in cosmetic preparations, in agents to increase conductivity, in flocculation agents, and in auxiliaries in oil production.

From DE-C 36 17 069 (1), it is known that 1-vinylimidazoles can be quaternized with methyl chloride in water. From here, homo- and copolymers are obtained which have a high charge density and hydrolysis stability, but are corrosive and therefore can be handled only in appropriately equipped apparatuses and containers.

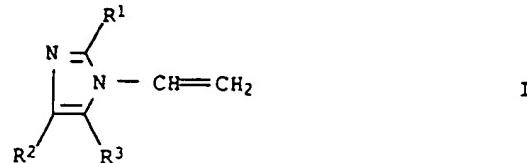
From US-A 3 910 862 (2), cationic copolymers based on vinylpyrrolidone and dimethylaminoethyl methacrylate are known which are not corrosive, but, on the other hand, have only a low charge density and are not hydrolysis-stable.

WO 90/01920 (3) describes a copolymer synthesized from vinylpyrrolidone and dimethylaminopropyl methacrylamide and quaternized with dimethyl sulfate. This copolymer is also not corrosive, but, on the other hand, is hydrolysis-stable. The charge density, however, is low.

The goal of the invention under consideration was to make available a polymer which is suitable as an organic polyelectrolyte for the aforementioned fields of application and which combines the three characteristics of the absence of corrosivity, a high charge density, and hydrolysis stability.

Accordingly, homo- or copolymers based on quaternized 1-vinylimidazoles synthesized from

A) 10-100 wt% of a 1-vinylimidazole of general formula I:



in which R<sup>1</sup>-R<sup>3</sup> stand for hydrogen or C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alkyls, and

B) 0-90 wt% of another copolymerizable monomer, each based on the sum of A, in quaternized form, and B,

can be used as organic polyelectrolytes in cosmetic preparations, in agents to increase conductivity, in flocculation agents, and in auxiliaries in oil production, characterized in that such homo- or copolymers are used, the preparation of which involves compounds of general formula II:



in which

R<sup>4</sup> stands for C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> alkyl or benzyl;

A denotes iodide, carbonate, methyl sulfate, ethyl sulfate, or sulfate; and

n denotes the number 1 or 2.

Above all, methyl and ethyl, but, in addition, n-propyl, isopropyl, n-butyl, isobutyl, sec-butyl, and tert-butyl also, are taken into consideration as radicals R<sup>1</sup>-R<sup>3</sup> in 1-vinylimidazole system I. Particularly preferred, however, is unsubstituted 1-vinylimidazole--that is, R<sup>1</sup>-R<sup>3</sup> stand for hydrogen.

As radicals R<sup>4</sup> in quaternization agents II, one can, above all, take into consideration, in addition to the radicals already mentioned above as C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> alkyl representatives, n-amyl, n-hexyl, n-heptyl, n-octyl, 2-ethylhexyl, n-nonyl, isononyl, n-decyl, n-undecyl, n-dodecyl, n-tridecyl, isotridecyl, n-tetradecyl, n-hexadecyl, n-octadecyl, n-eicosyl, and benzyl. Of these, however, methyl and ethyl are particularly preferred.

Above all, methyl iodide, dimethyl sulfate, and diethyl sulfate are suitable as quaternizing agents II themselves; in addition, however, dimethyl carbonate, diethyl carbonate, benzyl iodide or longer-chain alkyl iodides, such as decyl iodide, dodecyl iodide, tetradecyl iodide, hexadecyl iodide, or octadecyl iodide, for example, can be used with good success. Depending on the charge of anion A present in the quaternized product, n stands for the number 1 or 2.

The quaternization of the homo- or copolymers used in accordance with the invention takes place after the polymerization step or preferably, before the polymerization step--that is,

one uses already quaternized monomers A. Examples of this are 3-methyl-1-vinylimidazolium carbonate, 3-methyl-1-vinylimidazolium iodide, 2,3-dimethyl-1-vinylimidazolium methyl sulfate, 3-ethyl-2-methyl-1-vinylimidazolium methyl sulfate, 3-ethyl-1-vinylimidazolium methyl sulfate, 3-methyl-1-vinylimidazolium methyl sulfate, 2,3-dimethyl-1-vinylimidazolium iodide, 3-n-dodecyl-1-vinylimidazolium iodide, 3-n-octadecyl-1-vinylimidazolium iodide, and 3-n-hexadecyl-1-vinylimidazolium iodide.

3-Ethyl- or 3-methyl-1-vinylimidazolium methyl sulfate or the corresponding iodide is preferably used.

The quaternization of monomers A and the corresponding copolymers with quaternization agents II takes place according to the usual methods. The work is usually carried out in aqueous, alcoholic, or aqueous-alcoholic solutions, for example, water-methanol, water-ethanol, or water-isopropanol, and at temperatures lower than 50°C.

Appropriate monomers B which can be copolymerized with A are water-soluble unsaturated monomers, above all, nonquaternized 1-vinylimidazoles when one starts with already quaternized monomers, acrylamide, methacrylamide, N-methylolacrylamide, N-methylol methacrylamide, hydroxyalkyl acrylates, and hydroxyalkyl methacrylates with 2-4 C atoms in the hydroxyalkyl radical, such as hydroxyethyl (meth)acrylate, perhaps in the form of its technical mixtures, polyethylene glycol (meth)acrylates with 2-50 ethylene oxide units, and in particular, 1-vinylamides, such as 1-vinylpyrrolidone, 1-vinylpiperidone, 1-vinylcaprolactam, 1-vinylformamide, 1-vinylacetamide, or 1-methyl-1-vinylacetamide.

Furthermore, water-insoluble monomers, such as styrene, α-olefins, for example, pentene or butane, alkyl acrylate and methacrylate with 1-18 C atoms in the alkyl radical, carboxylic acid vinyl ester with 2-10 C atoms in the carboxylic acid radical, for example, vinyl acetate or vinyl propionate, with quaternized 1-vinylimidazoles A can be copolymerized as component B. It is thereby advantageous for the polymerization, if such a batch of an alcohol is added as a solvent to the mixture, that a homogeneous solution is formed.

1-Vinylpyrrolidone, 2-hydroxyethyl acrylate, 2-hydroxyethyl methacrylate, 2-hydroxypropyl acrylate, 3-hydroxypropyl acrylate, or a mixture thereof can be used, in a particularly advantageous manner, as component B.

In a preferred embodiment, the polymer used in accordance with the invention is synthesized from component A alone or from 10-98 wt%, preferably 20-95 wt% of component A, in quaternized form, and 2-90 wt%, preferably 5-80 wt% of component B.

Especially when using already quaternized monomer A, the polymerization of component A and perhaps B is appropriately carried out in 10-50 wt% aqueous or aqueous-alcoholic solutions, for example, in water-methanol, water-ethanol, or water-isopropanol, advantageously in pure aqueous solutions, in the presence of radical-forming initiators, in a quantity of

0.01-20 wt% based on the total weight of the monomers, and at temperatures of 40-150°C, in particular, 50-100°C. The polymerization can be done under normal pressure, under reduced pressure, perhaps beyond 100 mbar, or elevated pressure, perhaps to 5 bar; as a rule, the work is done under normal pressure.

All those compounds which have a half-time of less than 3 h at the selected polymerization temperature are advantageously suited as radical-forming initiators. If the polymerization is first started at a low temperature and then conducted to the end at a higher temperature, it is expedient to work with at least two initiators which decompose at different temperatures, namely first to use an initiator which already decomposes at a low temperature for the start of the polymerization and then to conduct the main polymerization to the end with an initiator which decomposes at a higher temperature. Water-soluble and water-insoluble initiators or mixtures of water-soluble and water-insoluble initiators can be used. The initiators which are insoluble in water are then soluble in the organic phase.

The initiators listed for said purpose, for example, can be used for the temperature ranges indicated below.

Temperature: 40-60°C

Acetyl cyclohexane sulfonyl peroxide, diacetyl peroxydicarbonate, dicyclohexyl peroxydicarbonate, di-2-ethylhexyl peroxydicarbonate, tert-butyl per[oxy]neodecanoate, tert-amyl per[oxy]neodecanoate, 2,2'-azobis(4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitrile), 2,2'-azobis(2-amidinopropane) dihydrochloride, 2,2'-azobis[2-(2-imidazoline-2-yl)propane] dihydrochloride;

Temperature: 60-80°C

tert-Butyl perpivalate, tert-amyl perpivalate, dioctanoyl peroxide, dilauryl peroxide, 2,2'-azobis(2,4-dimethylvaleronitrile);

Temperature: 80-100°C

Dibenzoyl peroxide, tert-butyl per-2-ethylhexanoate, tert-butyl permaleinate, 2,2'-azobis(isobutyronitrile), dimethyl-2,2'-azobisisobutyrate, sodium persulfate, potassium persulfate, ammonium persulfate;

Temperature: 100-120°C

Bis(tert-butyl peroxy)cyclohexane, tert-butyl peroxyisopropyl carbonate, tert-butyl peracetate, hydrogen peroxide;

Temperature: 120-140°C

2,2-Bis(tert-butyl peroxy)butane, dicumyl peroxide, di-tert-amyl peroxide, di-tert-butyl peroxide;

Temperature > 140°C

p-Menthane hydroperoxide, pinane hydroperoxide, cumene hydroperoxide, and tert-butyl hydroperoxide.

If in addition to the aforementioned initiators, one also uses salts or complexes of heavy metals, for example, copper, cobalt, manganese, iron, vanadium, nickel, or chromium salts, or organic compounds, for example, benzoin, dimethylaniline, or ascorbic acid, then the half-times of the indicated radical-forming initiators can be reduced. Thus, for example, tert-butyl hydroperoxide can be activated, with the addition of 5 ppm copper(III) acetyl acetone, so that already at 100°C, it is possible to carry out the polymerization.

The reducing component of redox catalysts can, for example, be formed from compounds such as sodium sulfite, sodium formaldehyde sulfoxylate, or hydrazine.

Based on the total weight of the monomers used during the polymerization, one uses 0.01-20, preferably 0.05-10 wt% of a polymerization initiator or a mixture of several polymerization initiators; as redox components, one adds 0.01-15 wt% of the reducing compounds. Heavy metals are used in the range from 0.1-100 ppm, preferably 0.5-10 ppm. Often, it is advantageous to use a combination of peroxide, reducing agent, and heavy metal as the redox catalyst.

The molecular weight of the homo- or copolymers used in accordance with the invention can, if desired, be modified, especially reduced, by the addition of regulators to the polymerization mixture. One can take into consideration as regulators, for example, lower alcohols, for example, methanol, ethanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, isobutanol, tert-butanol, and isopentanol; they can appropriately be added, in the required quantity, during the preparation of the quaternized 1-vinylimidazoles. As regulators for the molecular weight, however, other compounds usually used for this purpose, such as sulfur compounds, for example, 2-mercaptoethanol, butyl mercaptan, dodecyl mercaptan, thioacetic acid, or thiolic acid, halogen compounds such as carbon tetrachloride or 1,1,1-tribromopropane, or formic acid and its derivatives can be used.

By the suitable selection of regulators, initiators, the polymerization temperature, and the monomer concentration, the K value of the polymer obtained, which is a measure of the molecular weight, is adjusted. The K values of the copolymers obtained are usually 20-150 and those of the homopolymers, 15-120, wherein the measurements are done with a 1 wt% aqueous

solution at 25°C. With highly viscous solutions, it is recommended to measure the K value with a 0.1 wt% aqueous solution at 25°C; the K values are then between 30-350 for copolymers and between 25-230 for homopolymers.

Homo- or copolymers based on quaternized 1-vinylimidazoles which are synthesized from components A and B, the preparation of which involves quaternization agents of general formula II, are, in principle, known from the literature. Thus, in the reference ACS Polymer Preprints 13(1), pp. 271-275 (1972) (4), homopolymers of vinylimidazolium salts are described, and in the reference ACS Polymer Preprints 15 (1), pp. 463-467 (1974) (5), copolymers of vinylimidazolium salts with N-vinylpyrrolidone, acrylamide, and styrene; in none of these references, however, are indications given as to the possible uses of these polymers or as to characteristics which are relevant for application technology.

The homo- or copolymers obtained can be used as organic polyelectrolytes in many and diverse ways. In cosmetic preparations, they are suitable, above all, as hair conditioning agents-- that is, as an additive to the usual hair cosmetic agents to improve ease in combing, luster, and softness of the hair and to reduce its electrostatic charge, for example, in foam conditioners, foam-stabilizing solutions, setting lotions, setting gels, or hair rinses; the other usual components of such hair cosmetic preparations are known to the specialist and therefore do not need to be explained any further here. The homo- or copolymers obtained are also suitable as conductivity resins in agents for increasing conductivity, for example, in the coating of plywood and particle board for office and computer furniture to reduce the electrostatic charging capacity. The homo- or copolymers obtained are also suitable as an effective component in flocculating agents, for example, for the purification of industrial and municipal wastewaters, the preparation of potable water or the production of rock salt, coal, kaolin, and ores by flotation. The homo- or copolymers obtained are also suitable as an effective component in auxiliaries in oil production, for example, for the removal of residual oil fractions from water in refineries, as protective colloids for drilling fluids and borehole cementings, as a demulsifier for the dehydration of crude oil emulsions or for the desalination of crude oils.

As can be seen from the examples below, the homo- or copolymers used in accordance with the invention have practically no corrosion with steels and other common iron alloys and at the same time, exhibit a high charge density and a high hydrolysis stability, which is of special significance for their uses as polyelectrolyte systems.

The following examples explain the invention. The K value was measured either with a 1 wt% or 0.1 wt% solution in water, at 25°C, in accordance with Fikentscher (K. Fikentscher, Cellulose-Chemie [Cellulose Chemistry], Volume 13, pp. 58-64 and 71-74, 1932).

### Example 1

A mixture of 280 g 3-methyl-1-vinylimidazolium methyl sulfate, 15 g N-vinylpyrrolidone, and 400 g water was adjusted to a pH value of 7.5 with 10 wt% sodium hydroxide (inflow 1). Inflow 2 was produced from 2.5 g 2,2'-azobis(2-methylpropionamidine) dihydrochloride and 100 g water. In a 2-L stirred container supplied with a stirrer, heat, reflux condenser, and metering device, 300 g water, 100 mL inflow 1, and 12 mL inflow 2 were present, and were heated, while stirring, to 65°C. At this temperature, the remaining inflow 1 was metered within 5 h and the remaining inflow 2, within 7 h. Subsequently, stirring was carried out for another hour at this temperature. A clear, viscous polymer solution was obtained. The K value of the polymer was 110.5 (1 wt%).

### Example 2

A mixture of 120 g 3-methyl-1-vinylimidazolium methyl sulfate, 120 g N-vinylpyrrolidone, and 380 g water was adjusted to a pH value of 7.5 with 10 wt% sodium hydroxide (inflow 1). Inflow 2 was produced from 2.5 g 2,2'-azobis(2-methylpropionamidine) dihydrochloride and 100 g water. In a 2-L stirred container supplied with a stirrer, heat, reflux condenser, and metering device, 300 g water, 100 mL inflow 1, and 12 mL inflow 2 were present, and were heated, while stirring, to 60°C. At this temperature, the remaining inflow 1 was metered within 7 h and the remaining inflow 2, within 9 h. Subsequently, stirring was carried out for another hour at this temperature. A clear, viscous polymer solution was obtained. The K value of the polymer was 312.5 (0.1 wt%) or 133.2 (1 wt%).

### Example 3

A mixture of 120 g 3-methyl-1-vinylimidazolium iodide, 120 g N-vinylpyrrolidone, and 380 g water was adjusted to a pH value of 7.5 with 10 wt% sodium hydroxide (inflow 1). Inflow 2 was produced from 3.5 g 2,2'-azobis(2-methylpropionamidine) dihydrochloride and 100 g water. In a 2-L stirred container supplied with a stirrer, heat, reflux condenser, and metering device, 300 g water, 100 mL inflow 1, and 12 mL inflow 2 were present, and were heated, while stirring, to 60°C. At this temperature, the remaining inflow 1 was metered within 5 h and the remaining inflow 2, within 6 h. Subsequently, stirring was carried out for another hour at this temperature. A clear, viscous polymer solution was obtained. The K value of the polymer was 288.7 (0.1 wt%).

### Example 4

A mixture of 48 g 3-methyl-1-vinylimidazolium methyl sulfate, 192 g N-vinylpyrrolidone, and 350 g water was adjusted to a pH value of 7.8 with 10 wt% sodium

hydroxide (inflow 1). Inflow 2 was produced from 3.0 g 2,2'-azobis(2-methylpropionamidine) dihydrochloride and 100 g water. In a 2-L stirred container supplied with a stirrer, heat, reflux condenser, and metering device, 300 g water, 100 mL inflow 1, and 12 mL inflow 2 were present, and were heated, while stirring, to 60°C. At this temperature, the remaining inflow 1 was metered within 4 h and the remaining inflow 2, within 6 h. Subsequently, stirring was carried out for another hour at this temperature. A clear, viscous polymer solution was obtained. The K value of the polymer was 300.4 (0.1 wt%).

#### Example 5

A mixture of 24 g 3-methyl-1-vinylimidazolium methyl sulfate, 216 g N-vinylpyrrolidone, and 480 g water was adjusted to a pH value of 7.3 with 10 wt% sodium hydroxide (inflow 1). Inflow 2 was produced from 3.0 g tert-butyl per[oxy]neodecanoate and 20 g ethanol. In a 2-L stirred container supplied with a stirrer, heat, reflux condenser, and metering device, 300 g water, 120 mL inflow 1, and 2.5 mL inflow 2 were present, and were heated, while stirring, to 55°C. At this temperature, the remaining inflow 1 was metered within 5 h and the remaining inflow 2, within 7 h. Subsequently, stirring was carried out for another hour at this temperature. A clear, viscous polymer solution was obtained. The K value of the polymer was 297.2 (0.1 wt%).

#### Example 6

A mixture of 240 g 3-methyl-1-vinylimidazolium methyl sulfate and 360 g water was adjusted to a pH value of 7.9 with 10 wt% sodium hydroxide (inflow 1). Inflow 2 was produced from 4.2 g tert-amyl per[oxy]neodecanoate and 20 g ethanol. In a 2-L stirred container supplied with a stirrer, heat, reflux condenser, and metering device, 300 g water, 100 mL inflow 1, and 2.5 mL inflow 2 were present, and were heated, while stirring, to 53°C. At this temperature, the remaining inflow 1 was metered within 6 h and the remaining inflow 2, within 8 h. Subsequently, stirring was carried out for another hour at 65°C. After cooling, a clear, viscous polymer solution was obtained. The K value of the polymer was 103.2 (1 wt%).

#### Example 7

A mixture of 120 g 3-methyl-1-vinylimidazolium methyl sulfate, 120 g N-vinylpyrrolidone, 1.2 g mercaptoethanol, and 350 g water was adjusted to a pH value of 7.5 with concentrated ammonia solution (inflow 1). Inflow 2 was produced from 3.0 g 2,2'-azobis(2-methylpropionamidine) dihydrochloride and 100 g water. In a 2-L stirred container supplied with a stirrer, heat, reflux condenser, and metering device, 300 g water, 100 mL inflow 1, and 12 mL inflow 2 were present, and were heated, while stirring, to 55°C. At this temperature, the

remaining inflow 1 was metered within 7 h and the remaining inflow 2, within 9 h. Subsequently, stirring was carried out for another hour at this temperature. A clear, viscous polymer solution was obtained. The K value of the polymer was 82.3 (1 wt%).

#### Example 8

A mixture of 72 g 3-methyl-1-vinylimidazolium methyl sulfate, dissolved in 88 g water, 168 g N-vinylpyrrolidone, and 300 g water was adjusted to a pH value of 7.6 with 10 wt% sodium hydroxide (inflow 1). Inflow 2 was produced from 3.1 g tert-butyl peracetate, dissolved in 20 g ethanol. In a 2-L stirred container supplied with a stirrer, heat, reflux condenser, and metering device, 300 g water, 100 mL inflow 1, and 2.5 mL inflow 2 were present, and were heated to boiling, while stirring. At this temperature, the remaining inflow 1 was metered within 5 h and inflow 2, within 7 h. Subsequently, stirring was carried out for another hour, under reflux. After cooling, a clear, viscous polymer solution was obtained. The K value of the polymer was 203.7 (0.1 wt%).

#### Example 9

A mixture of 96 g 3-ethyl-1-vinylimidazolium methyl sulfate, dissolved in 120 g water, 144 g N-vinylpyrrolidone, and 300 g water was adjusted to a pH value of 7.5 with 10 wt% sodium hydroxide (inflow 1). Inflow 2 was produced from 2.8 g tert-butyl perpivalate, dissolved in 20 g ethanol. In a 2-L stirred container supplied with a stirrer, heat, reflux condenser, and metering device, 300 g water, 100 mL inflow 1, and 2.5 mL inflow 2 were present, and were heated to 65°C, while stirring. At this temperature, the remaining inflow 1 was metered within 5 h and inflow 2, within 7 h. Subsequently, stirring was carried out for another hour, under reflux. After cooling, a clear, viscous polymer solution was obtained. The K value of the polymer was 289.2 (0.1 wt%).

#### Example 10

A mixture of 120 g 3-ethyl-1-vinylimidazolium methyl sulfate, dissolved in 150 g water, 120 g hydroxyethyl acrylate, and 250 g water was produced (inflow 1). Inflow 2 was produced from 2.9 g tert-amyl per-2-ethylhexanoate and 30 g ethanol. In a 2-L stirred container supplied with a stirrer, heat, reflux condenser, and metering device, 300 g water, 100 mL inflow 1, and 4 mL inflow 2 were present, and were heated to 85°C, while stirring. At this temperature, the remaining inflow 1 was metered within 5 h and inflow 2, within 7 h. Subsequently, stirring was carried out for another hour, under reflux. After cooling, a clear, viscous polymer solution was obtained. The K value of the polymer was 88.2 (0.1 wt%).

### Example 11

A mixture of 120 g 2,3-dimethyl-1-vinylimidazolium methyl sulfate, 120 g N-vinylpyrrolidone, and 400 g water was adjusted to a pH value of 7.5 with 10 wt% sodium hydroxide (inflow 1). Inflow 2 was produced from 2.7 g di-tert-butyl peroxide and 30 g ethanol. In a 1.5-L pressure tank supplied with a stirrer, heat, reflux condenser, and metering device, 300 g water, 100 mL inflow 1, and 4 mL inflow 2 were present, and were heated to 135°C, while stirring. A pressure of 3.1 atm was built up. At 135°C, the remaining inflow 1 was metered within 5 h and inflow 2, within 7 h. Subsequently, stirring was carried out at this temperature for another hour. A clear, yellowish, viscous polymer solution was obtained. The K value of the polymer was 85.3 (1 wt%).

### Example 12

A mixture of 218 g 3-methyl-1-vinylimidazolium methyl sulfate, dissolved in 280 g water, 12 g N-vinylpyrrolidone, and 150 g water was adjusted to a pH value of 7.4 with 10 wt% sodium hydroxide (inflow 1). Inflow 2 was produced from 3.0 g 2,2'-azobis (2-methylpropionamidine) dichloride and 100 g water. In a 1.5-L pressure tank supplied with a stirrer, heat, reflux condenser, and metering device, 250 g water, 100 mL inflow 1, and 4 mL inflow 2 were present, and were heated to 55°C, while stirring. The pressure was adjusted in such a way that the reaction mixture boiled (approximately 200 mbar). At this temperature, the remaining inflow 1 was metered within 5 h and inflow 2, within 7 h. Subsequently, stirring was carried out at this temperature for another hour. A clear, viscous polymer solution was obtained. The K value of the polymer was 107.3 (1 wt%).

### Example 13

The corrosion behavior of steels No. 1.4541 (V<sub>2</sub>A steel) and 1.4571 (V<sub>4</sub>A steel) was investigated at 70°C in water. The experimental time was 3 weeks; after one week, the medium was renewed. Furthermore, an electrochemical investigation was carried out to determine the possibility of pitting danger. Table 1 shows the results.

Table 1\*

(1)	lineare Korrosionsgeschwindigkeit pro Jahr in mm pro Jahr	
	V <sub>2</sub> A-Stahl (2)	V <sub>4</sub> A-Stahl (2)
(3) Zum Vergleich:		
(4) Beispiel 1 aus (1)	0,023 (Lochfraßgefahr) (6)	0,025 (Lochfraßgefahr) (6)
(4) Beispiel 6 aus (1)	0,02	0,02 (Lochfraßgefahr) (6)
(4) Beispiel 13 aus (1)	0,015 (Lochfraßgefahr) (6)	0,018
(7) erfundungsgemäß:		
(4) Beispiel 1	< 0,001	< 0,001
(4) Beispiel 6	< 0,001	< 0,001

- Key:
- 1 Linear corrosion rate per year in mm per year
  - 2 Steel
  - 3 As comparison
  - 4 Example
  - 5 From
  - 6 (Pitting danger)
  - 7 In accordance with the invention

#### Example 14

##### Charge density

The charge density was determined according to the method described by D. Horn in Progr. Colloid and Polym. Sci. 65, pp. 251-264 (1978). This method is an automated colorimetric titration method for the determination of organic polyelectrolytes in aqueous solution and is based on the complexing between cationic and anionic polymers. Table 2 shows the results.

---

\* [Editor's note: In the original document, commas in numbers indicate decimals.]

Table 2

(1) Beispiele	(2) Ladungsdichte (bez. auf Feststoff, bei 20°C und pH 7) in mEq/g
(3) erfundungsgemäß:	
Bsp. 1	4,3
Bsp. 2	2,3
Bsp. 6	4,6
Zum Vergleich:	
Bsp. 6 aus (1)	6,5
Bsp. 5 aus (1)	2,1
Bsp. 13 aus (1)	3,4
Bsp. 6 aus (2)	0,7
Bsp. 7 aus (2)	1,0
Bsp. 1 aus (3)	0,3
Bsp. 2 aus (3)	0,9
Bsp. 7 aus (3)	0,6

- Key:
- 1 Example
  - 2 Charge density (based on solids, at 20°C and pH 7) in mEq/g
  - 3 In accordance with the invention
  - 4 As comparison
  - 5 From

### Example 15

#### Hydrolysis experiments

Table 3 shows the results of hydrolysis experiments, in which the percentage fraction of hydrolyzed material was determined as a function of time.

Table 3

	Temperatur °C <b>(1)</b>	pH-Wert <b>(2)</b>	% Hydrolyse Monate <b>(3)</b>			
			1	2	3	4
erfindungsgemäß Beispiel 2 <b>(4)</b>	45	10	0	0	0	0
	25	10	0	0	0	0
	45	7	0	0	0	0
	25	7	0	0	0	0
zum Vergleich: Beispiel 6 aus (3) <b>(5)</b>	45	10	5	3	-	10
	25	10	5	3	-	4
	45	7	5	10	-	16
	25	7	5	10	-	8
zum Vergleich: Beispiel 24 aus (3) <b>(6)</b>	45	10	30	-	51,0	90
	25	10	14	-	14,4	30,6
	45	7	8,5	-	15,6	22,0
	25	7	0	-	0	4,8

- Key:
- 1 Temperature °C
  - 2 pH value
  - 3 % Hydrolysis months
  - 4 Example 2, in accordance with the invention
  - 5 As comparison: Example 6 from (3)
  - 6 As comparison: Example 24 from (3)

Table 3 (continued)

	Temperatur °C <b>(1)</b>	pH-Wert <b>(2)</b>	% Hydrolyse Monate <b>(3)</b>			
			1	2	3	4
erfindungsgemäß Beispiel 6 <b>(4)</b>	45	10	0	0	0	0
	25	10	0	0	0	0
	45	7	0	0	0	0
	25	7	0	0	0	0
zum Vergleich: Beispiel 13 aus (1) <b>(5)</b>	45	10	0	0	0	0
	25	10	0	0	0	0
	45	7	0	0	0	0
	25	7	0	0	0	0

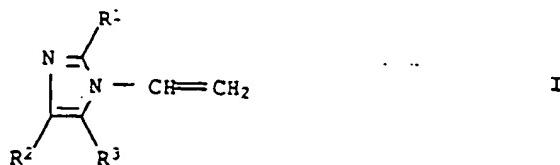
- Key:
- 1 Temperature °C
  - 2 pH value
  - 3 % Hydrolysis months
  - 4 Example 6, in accordance with the invention

5 As comparison: Example 13 from (1)

Claims

1. Use of a homo- or copolymer based on a quaternized 1-vinylimidazole, which is composed of

A) from 10 to 100% by weight of a 1-vinylimidazole of the formula I



where R<sup>1</sup> to R<sup>3</sup> are each hydrogen or C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl, and

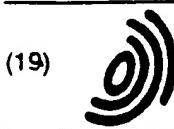
B) from 0 to 90% by weight, based in each case on the sum of A in quaternized form and B, of further copolymerizable monomers,

as an organic polyelectrolyte in cosmetic formulations, in agents for increasing conductivity, in flocculants and in assistants for oil production, wherein the homo- or copolymer used is one which has been prepared using, as quaternizing agent, a compound of the formula II



where R<sup>4</sup> is C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-alkyl or benzyl, A is iodide, carbonate, methyl sulfate, ethyl sulfate or sulfate and n is 1 or 2.

2. Use of a homo- or copolymer based on a quaternized 1-vinylimidazole as claimed in claim 1, wherein the homo- or copolymer used is one which has been prepared using, as quaternizing agent, methyl iodide, dimethyl sulfate or diethyl sulfate.
3. Use of a homo- or copolymer based on a quaternized 1-vinylimidazole as claimed in claim 1 or 2, wherein the polymer is composed of unsubstituted 1-wherein the polymer is composed of unsubstituted 1-vinylimidazole as component A.
4. Use of a copolymer based on a quaternized 1-vinylimidazole as claimed in any of claims 1 to 3, wherein the copolymer is composed of 1-vinylpyrrolidone, 2-hydroxyethyl acrylate, 2-hydroxyethyl methacrylate, 2-hydroxypropyl acrylate, 3-hydroxypropyl acrylate or a mixture thereof as component B.
5. Use of a homo- or copolymer based on a quaternized 1-vinylimidazole as claimed in any of claims 1 to 4, wherein the polymer is composed of component A alone or of from 10 to 98% by weight of component A in quaternized form and from 2 to 90% by weight of component B.



(19)

Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11)

EP 0 544 158 B1

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:  
02.10.1996 Patentblatt 1996/40

(51) Int Cl. 6: C08F 26/06, A61K 7/06

(21) Anmeldenummer: 92119414.8

(22) Anmeldetag: 13.11.1992

(54) Verwendung von Homo- oder Copolymerisaten auf Basis von quaternisierten 1-Vinylimidazolen als organische Polyelektrolyte

Use of homo- or co-polymers based on quaternised 1-vinyl imidazoles as organic polyelectrolyte

Usage de homo- ou copolymères à base de 1-vinylimidazoles quaternisé comme polyélectrolytes organiques

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
BE DE ES FR GB IT

- Sanner, Axel, Dr.  
W-6710 Frankenthal (DE)
- Reinhardt, Rolf-Dieter, Dr.  
W-6711 Laumersheim (DE)
- Frosch, Franz, Dr.  
W-6702 Bad Duerkheim (DE)
- Raubenheimer, Hans-Jürgen  
6834 Ketsch (DE)

(30) Priorität: 26.11.1991 DE 4138763

(56) Entgegenhaltungen:

- |                 |                 |
|-----------------|-----------------|
| EP-A- 0 162 388 | DE-A- 3 617 069 |
| FR-A- 1 089 847 | GB-A- 2 161 172 |

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
02.06.1993 Patentblatt 1993/22

(73) Patentinhaber: BASF Aktiengesellschaft  
67063 Ludwigshafen (DE)

(72) Erfinder:

- Meyer, Harald, Dr.  
W-6705 Deidesheim (DE)

EP 0 544 158 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingereicht, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

**Beschreibung**

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Homo- oder Copolymerisaten auf Basis von quaternisierten 1-Vinylimidazolen als organische Polyelektrolyte in kosmetischen Zubereitungen, in Mitteln zur Leitfähigkeitserhöhung, in Flockungsmitteln und in Hilfsmitteln bei der Erdölgegenbung.

Aus der DE-C 36 17 069 (1) ist bekannt, daß 1-Vinylimidazole mit Methylchlorid in Wasser quaternisierbar sind. Hieraus erhält man Homo- und Copolymerisate, die eine hohe Ladungsdichte und Hydrolysestabilität aufweisen, aber korrosiv sind und deshalb nur in entsprechend ausgerüsteten Apparaturen und Behältnissen gehandhabt werden können.

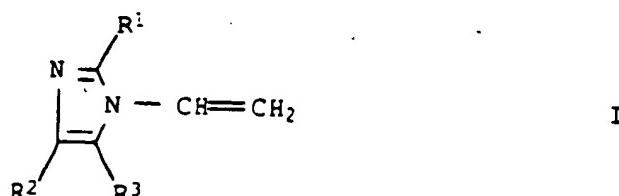
Aus der US-A 3 910 862 (2) sind kationische Copolymerisate auf Basis von Vinylpyrrolidon und mit Dimethylaminooethylmethacrylat bekannt, die nicht korrosiv, dafür aber nur eine geringe Ladungsdichte aufweisen und nicht hydrolysestabil sind.

In der WO 90/01920 (3) wird ein Copolymerisat beschrieben, das aus Vinylpyrrolidon und mit Dimethylsulfat quaternisiertem Dimethylaminopropylmethacrylamid aufgebaut ist. Dieses Copolymerisat ist ebenfalls nicht korrosiv, dafür aber hydrolysestabil. Die Ladungsdichte ist jedoch gering.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ein Polymerisat bereit zustellen, welches als organischer Polyelektrolyt für die genannten Anwendungsbereiche geeignet ist und die drei Eigenschaften der fehlenden Korrosivität, der hohen Ladungsdichte und der Hydrolysestabilität in sich vereint.

Demgemäß wurde die Verwendung von Homo- oder Copolymerisaten auf Basis von quaternisierten 1-Vinylimidazolen, welche aus

A) 10 bis 100 Gew.-% eines 1-Vinylimidazols der allgemeinen Formel I



in der R<sup>1</sup> bis R<sup>3</sup> für Wasserstoff oder C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl stehen, und

B) 0 bis 90 Gew.-% weiterer copolymerisierbarer Monomerer, jeweils bezogen auf die Summe aus A in quaternierter Form und B,

35

aufgebaut sind, als organische Polyelektrolyte in kosmetischen Zubereitungen, in Mitteln zur Leitfähigkeitserhöhung, in Flockungsmitteln und in Hilfsmitteln bei der Erdölgegenbung gefunden, welche dadurch gekennzeichnet ist, daß man solche Homo- oder Copolymerisate einsetzt, bei deren Herstellung als Quatemierungsmittel Verbindungen der allgemeinen Formel II



in der

R<sup>4</sup> für C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkyl oder Benzyl steht,

45

A Jodid, Carbonat, Methylsulfat, Ethylsulfat oder Sulfat bezeichnet und

n die Zahl 1 oder 2 bedeutet,

50

verwendet wurden.

Als Reste R<sup>1</sup> bis R<sup>3</sup> am 1-Vinylimidazol-System I kommen vor allem Methyl und Ethyl, daneben aber auch n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl in Betracht. Besonders bevorzugt wird jedoch unsubstituiertes 1-Vinylimidazol, d.h. R<sup>1</sup> bis R<sup>3</sup> stehen für Wasserstoff.

55

Als Reste R<sup>4</sup> in den Quatemierungsmitteln II kommen neben den bereits oben als Vertreter für C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl genannten Resten weiterhin vor allem n-Amyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl, iso-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl, n-Dodecyl, n-Tridecyl, iso-Tridecyl, n-Tetradecyl, n-Hexadecyl, n-Octadecyl und n-Eicosyl sowie Benzyl in Betracht. Besonders bevorzugt werden hiervon jedoch Methyl und Ethyl.

Als Quaternierungsmittel II selbst eignen sich vor allem Methyljodid, Dimethylsulfat und Diethylsulfat, daneben können aber beispielsweise auch Dimethylcarbonat, Diethylcarbonat, Benzyljodid oder längerkettige Alkyljodide wie Decyljodid, Dodecyljodid, Tetradecyljodid, Hexadecyljodid oder Octadecyljodid mit gutem Erfolg eingesetzt werden. Dabei steht n je nach der Ladung des im quaternisierten Produkt vorliegenden Anions A für die Zahl 1 oder 2.

Die Quaternierung der erfindungsgemäß verwendeten Homo- oder Copolymerisate erfolgt nach dem Polymerisationsschritt oder vorzugsweise vor dem Polymerisationsschritt, d.h. man setzt bereits quaternisierte Monomere A ein. Beispiele hierfür sind 3-Methyl-1-vinylimidazoliumcarbonat, 3-Methyl-1-vinylimidazoliumjodid, 2,3-Dimethyl-1-vinylimidazoliummethylsulfat, 3-Ethyl-2-methyl-1-vinylimidazoliummethylsulfat, 3-Ethyl-1-vinylimidazoliummethylsulfat, 3-Methyl-1-vinylimidazoliummethylsulfat, 2,3-Dimethyl-1-vinylimidazoliumjodid, 3-n-Dodecyl-1-vinylimidazoliumjodid, 3-n-Octadecyl-1-vinylimidazoliumjodid und 3-n-Hexadecyl-1-vinylimidazoliumjodid.

Bevorzugt eingesetzt wird 3-Ethyl- oder 3-Methyl-1-vinylimidazoliummethylsulfat oder das entsprechende Jodid.

Die Quaternierung der Monomere A und der entsprechenden Copolymerisate mit den Quaternierungsmitteln II erfolgt nach üblichen Methoden. Man arbeitet hierbei üblicherweise in wässrigen, alkoholischen oder wässrig-alkoholischen Lösungen, z.B. Wasser-Methanol, Wasser-Ethanol oder Wasser-Isopropanol, und bei Temperaturen kleiner als 50°C.

Zweckmäßige mit A copolymerisierbare Monomere B sind wasserlösliche ungesättigte Monomere, vor allem nicht quaternisierte 1-Vinylimidazole im Falle, daß man von bereits quaternisierten Monomeren A ausgeht, Acrylamid, Methacrylamid, N-Methylolacrylamid, N-Methylolmethacrylamid, Hydroxylalkylacrylate und Hydroxyalkylmethacrylate mit 2 bis 4 C-Atomen im Hydroxylrest wie Hydroxyethyl(meth)acrylat, gegebenenfalls in Form ihrer technischen Gemische, Polyethylenglykol(meth)acrylate mit 2 bis 50 Ethylenoxideinheiten, und insbesondere 1-Vinylamide wie 1-Vinylpyrrolidon, 1-Vinylpiperidon, 1-Vinylcaprolactam, 1-Vinylformamid, 1-Vinylacetamid oder 1-Methyl-1-vinylacetamid.

Weiterhin können als Komponente B auch wasserunlösliche Monomere wie Styrol,  $\alpha$ -Olefine, z.B. Penten oder Buten, Acryl- und Methacrylsäurealkylester mit 1 bis 18 C-Atomen im Alkylrest, Carbonsäurevinylester mit 2 bis 10 C-Atomen in Carbonsäurerest, z.B. Vinylacetat oder Vinylpropionat, mit quaternisierten 1-Vinylimidazolen A copolymerisiert werden. Dabei ist es für die Polymerisation vorteilhaft, wenn dem Gemisch eine solche Menge eines Alkohols als Lösungsmittel zugesetzt wird, daß eine homogene Lösung entsteht.

Besonders vorteilhaft kann als Komponente B 1-Vinylpyrrolidon, 2-Hydroxyethylacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, 2-Hydroxypropylacrylat, 3-Hydroxypropylacrylat oder eine Mischung hieraus verwendet werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform ist das erfindungsgemäß verwendete Polymerisat aus der Komponente A alleine oder aus 10 bis 98 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 95 Gew.-% der Komponente A in quaternierter Form und 2 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 80 Gew.-% der Komponente B aufgebaut.

Die Polymerisation der Komponente A und gegebenenfalls B wird, insbesondere bei Einsatz von bereits quaternisiertem Monomeren A, zweckmäßigerweise in 10 bis 50 gew.-%igen wässrigen oder wässrig-alkoholischen Lösungen, z.B. in Wasser-Methanol, Wasser-Ethanol oder Wasser-Isopropanol, vorzugsweise in rein wässrigen Lösungen, in Gegenwart von radikalbildenden Initiatoren in einer Menge von 0,01 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren, und bei Temperaturen von 40 bis 150°C, insbesondere bei 50 bis 100°C durchgeführt. Man kann die Polymerisation bei Normaldruck, unter verminderter Druck, etwa ab 100 mbar, oder bei erhöhtem Druck, etwa bis 5 bar, vornehmen; in der Regel arbeitet man bei Normaldruck.

Als radikalbildende Initiatoren sind vorzugsweise alle diejenigen Verbindungen geeignet, die bei der jeweils gewählten Polymerisationstemperatur eine Halbwertszeit von weniger als 3 Stunden aufweisen. Falls man die Polymerisation zunächst bei niedriger Temperatur startet und bei höherer Temperatur zu Ende führt, ist es zweckmäßig, mit mindestens zwei bei verschiedenen Temperaturen zerfallenden Initiatoren zu arbeiten, nämlich zunächst einen bereits bei niedriger Temperatur zerfallenden Initiator für den Start der Polymerisation einzusetzen und dann die Hauptpolymerisation mit einem Initiator zu Ende zu führen, der bei höherer Temperatur zerfällt. Man kann wasserlösliche sowie wasserunlösliche Initiatoren oder Mischungen von wasserlöslichen und wasserunlöslichen Initiatoren einsetzen. Die in Wasser unlöslichen Initiatoren sind dann in der organischen Phase löslich.

Für die im folgenden angegebenen Temperaturbereiche kann man beispielsweise die dafür aufgeführten Initiatoren verwenden.

50

Temperatur: 40 bis 60°C

Acetylcylohexansulfonylperoxid, Diacetylperoxidicarbonat, Dicyclohexylperoxidicarbonat, Di-2-ethylhexylperoxidicarbonat, tert.-Butylpemeodecanoat, tert.-Amylpemeodecanoat, 2,2'-Azobis-(4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitril), 55 2,2'-Azobis-(2-amidinopropan)-dihydrochlorid, 2,2'-Azobis-[2-(2-imidazolin-2-yl)-propan]dihydrochlorid;

Temperatur: 60 bis 80°C

5           tert.-Butylperpivalat, tert.-Amylperpivalat, Dioctanoylperoxid, Dilaurylperoxid, 2,2'-Azobis-(2,4-dimethylvaleronitril);

10          Temperatur: 80 bis 100°C

15          Dibenzoylperoxid, tert.-Butylper-2-ethylhexanoat, tert.-Butylpermaleinat, 2,2'-Azobis-(isobutyronitril), Dimethyl-2,2'-azobisisobutyrat, Natriumpersulfat, Kaliumpersulfat, Ammoniumpersulfat;

20          Temperatur: 100 bis 120°C

25          Bis-(tert.-butylperoxy)-cyclohexan, tert.-Butylperoxiisopropyl-carbonat, tert.-Butylperacetat, Wasserstoffperoxid;

30          Temperatur: 120 bis 140°C

35          2,2-Bis-(tert.-butylperoxy)-butan, Dicumylperoxid, Di-tert.-amylperoxid, Di-tert.-butylperoxid;

40          Temperatur: > 140°C

45          p-Menthanydroperoxid, Pinanhydroperoxid, Cumohydroperoxid und tert.-Butylhydroperoxid.

50          Verwendet man zusätzlich zu den genannten Initiatoren noch Salze oder Komplexe von Schwermetallen, z.B. Kupfer-, Kobalt-, Mangan-, Eisen-, Vanadium-, Nickel- oder Chromsalze, oder organische Verbindungen, z.B. Benzoin, Dimethylanilin oder Ascorbinsäure, so können die Halbwertszeiten der angegebenen radikalbildenden Initiatoren verringert werden. So kann man beispielsweise tert.-Butylhydroperoxid unter Zusatz von 5 ppm Kupfer-III-acetylacetat so aktivieren, daß bereits bei 100°C polymerisiert werden kann.

55          Die reduzierende Komponente von Redoxkatalysatoren kann beispielsweise von Verbindungen wie Natriumsulfit, Natriumformaldehydsulfoxylat oder Hydrazin gebildet werden.

60          Bezogen auf das bei der Polymerisation eingesetzte Gesamtgewicht der Monomeren verwendet man 0,01 bis 20, vorzugsweise 0,05 bis 10 Gew.-% eines Polymerisationsinitiators oder einer Mischung mehrerer Polymerisationsinitiatoren, als Redoxkomponenten setzt man 0,01 bis 15 Gew.-% der reduzierend wirkenden Verbindungen zu. Schwermetalle werden im Bereich von 0,1 bis 100 ppm, vorzugsweise 0,5 bis 10 ppm eingesetzt. Oft ist es von Vorteil, eine Kombination aus Peroxid, Reduktionsmittel und Schwermetall als Redoxkatalysator einzusetzen.

65          Das Molekulargewicht der erfundungsgemäß verwendeten Homo- oder Copolymerivate kann, falls gewünscht, durch Zugabe von Reglern in die Polymerisationsmischung modifiziert, insbesondere erniedrigt werden. Als Regler kommen beispielsweise niedere Alkohole, z.B. Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, Isobutanol, tert.-Butanol und Isopentanol, in Betracht, sie können zweckmäßigerweise bereits bei der Herstellung der quaternisierten 1-Vinylimidazole in der erforderlichen Menge zugefügt werden. Als Regler für das Molekulargewicht können aber auch andere üblicherweise zu diesem Zweck eingesetzte Verbindungen, wie Schwefelverbindungen, beispielsweise 2-Mercaptoethanol, Butylmercaptan, Dodecylmercaptan, Thioessigsäure oder Thiomalchsäure, Halogenverbindungen, wie Tetrachlorkohlenstoff oder 1,1,1-Tribrompropan, oder Ameisensäure und ihre Derivate eingesetzt werden.

70          Durch die geeignete Wahl von Reglern, Initiatoren, der Polymerisationstemperatur und der Monomerenkonzentration wird der K-Wert des erhaltenen Polymerisats, der ein Maß für das Molekulargewicht ist, eingestellt. Die K-Werte der erhaltenen Copolymerivate betragen üblicherweise 20 bis 150 und die der Homopolymerivate 15 bis 120, wobei die Messungen an einer 1 gew.-%igen, wäßrigen Lösung bei 25°C vorgenommen werden. Bei hochviskosen Lösungen empfiehlt es sich, den K-Wert an einer 0,1 gew.-%igen wäßrigen Lösung bei 25°C zu messen; die K-Werte liegen dann für Copolymerivate zwischen 30 bis 350 und für Homopolymerivate zwischen 25 bis 230.

75          Homo- oder Copolymerivate auf Basis von quaternisierten 1-Vinylimidazolen, welche aus den Komponenten A und B aufgebaut sind und bei deren Herstellung Quaternierungsmittel der allgemeinen Formel II verwendet werden, sind im Prinzip aus der Literatur bekannt. So werden in der Literaturstelle ACS Polymer Preprints 13 (1), S. 271-275 (1972) (4) Homopolymerivate von Vinylimidazolium-Salzen und in der Literaturstelle ACS Polymer Preprints 15 (1), S. 463-467 (1974) (5) Copolymerivate von Vinylimidazolium-Salzen mit N-Vinylpyrrolidon, Acrylamid und Styrol beschrieben. In keiner dieser Literaturstellen werden jedoch Hinweise auf mögliche Anwendungen dieser Polymerivate oder auf anwendungstechnisch relevante Eigenschaften gegeben.

80          Die erhaltenen Homo- oder Copolymerivate können als organische Polyelektrolyte vielfältig eingesetzt werden. In kosmetischen Zubereitungen eignen sie sich vor allem als Haarkonditionierungsmittel, d.h. als Zusatz zu den üblichen haarkosmetischen Mitteln zur Verbesserung von Kämmbarkeit, Glanz und Weichheit des Haares und zur Verringerung dessen elektrostatischer Aufladung, beispielsweise in Schaumkonditionem, Schaumfestigern, Festigerlösungen, Fe-

stigergelen oder Haarspülungen; die weiteren üblichen Bestandteile solcher haarkosmetischer Zubereitungen sind dem Fachmann bekannt und brauchen deshalb hier nicht weiter erläutert werden. Die erhaltenen Homo- oder Copolymerisate eignen sich weiterhin als Leitfähigkeitsharze in Mitteln zur Leitfähigkeitsverhöhung, z.B. bei der Beschichtung von Tischler- und Spanplatten für Büro- und Computermöbel zur Herabsetzung der elektrostatischen Aufladbarkeit.

- 5 Die erhaltenen Homo- oder Copolymerisate eignen sich weiterhin als wirksamer Bestandteil in Flokkungsmitteln, z.B. für die Reinigung von industriellen und kommunalen Abwässern, die Aufbereitung von Trinkwasser oder die Gewinnung von Steinsalz, Steinkohle, Kaolin und Erzen durch Flotation. Die erhaltenen Homo- oder Copolymerisate eignen sich weiterhin als wirksamer Bestandteil in Hilfsmitteln bei der Erdölgewinnung, z.B. zur Entfernung von Restölanteilen aus Wasser in Raffinerien, als Schutzkolloide für Bohrspülungen und Bohrlochzementierungen, als Emulsionsspaltner zur Entwässerung von Rohöl emulsionen oder zur Entsalzung von Rohölen.

10 Wie aus den nachfolgenden Beispielen ersichtlich, verursachen die erfundungsgemäß verwendeten Homo- oder Copolymerisate praktisch keine Korrosion bei Stählen und sonstigen üblichen Eisenlegierungen und weisen gleichzeitig eine hohe Ladungsdichte und eine hohe Hydrolysesestabilität auf, was für ihre Anwendungen als Polyelektrolyt-Systeme von besonderer Bedeutung ist.

15 Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung. Der K-Wert wurde entweder an einer 1 gew.-%igen oder 0,1 gew.-%igen Lösung in Wasser bei 25°C gemäß Fikentscher gemessen (K. Fikentscher, Cellulose-Chemie, Band 13, S. 58 bis 64 und 71 bis 74, 1932).

#### Beispiel 1

20 Eine Mischung aus 280 g 3-Methyl-1-vinylimidazoliummethylsulfat, 15 g N-Vinylpyrrolidon und 400 g Wasser wurde mit 10 gew.-%iger Natronlauge auf einen pH-Wert von 7,5 eingestellt (Zulauf 1). Aus 2,5 g 2,2'-Azobis-(2-methylpropionamidin)dihydrochlorid und 100 g Wasser wurde Zulauf 2 hergestellt. In einem 2 l-Rührbehälter, der mit Rührer, Heizung, Rückflußkühler und Dosievorrichtung ausgestattet war, wurden 300 g Wasser, 100 ml Zulauf 1 und 12 ml Zulauf 2 vorgelegt und unter Röhren auf 65°C erhitzt. Bei dieser Temperatur wurden der restliche Zulauf 1 innerhalb von 5 Stunden und der restliche Zulauf 2 innerhalb von 7 Stunden zudosiert. Anschließend wurde noch eine Stunde lang bei dieser Temperatur gerührt. Man erhielt eine klare, viskose Polymerlösung. Der K-Wert des Polymeren betrug 110,5 (1 gew.-%ig).

#### Beispiel 2

30 Eine Mischung aus 120 g 3-Methyl-1-vinylimidazoliummethylsulfat, 120 g N-Vinylpyrrolidon und 380 g Wasser wurde mit 10 gew.-%iger Natronlauge auf einen pH-Wert von 7,5 eingestellt (Zulauf 1). Aus 2,5 g 2,2'-Azobis-(2-methylpropionamidin)dihydrochlorid und 100 g Wasser wurde Zulauf 2 hergestellt. In einem 2 l-Rührbehälter, der mit Rührer, Heizung, Rückflußkühler und Dosievorrichtung ausgestattet war, wurden 300 g Wasser, 100 ml Zulauf 1 und 12 ml Zulauf 2 vorgelegt und unter Röhren auf 60°C erhitzt. Bei dieser Temperatur wurden der restliche Zulauf 1 innerhalb von 7 Stunden und der restliche Zulauf 2 innerhalb von 9 Stunden zudosiert. Anschließend wurde noch eine Stunde lang bei dieser Temperatur gerührt. Man erhielt eine klare, viskose Polymerlösung. Der K-Wert des Polymeren betrug 312,5 (0,1 gew.-%ig) bzw. 133,2 (1 gew.-%).

#### Beispiel 3

40 Eine Mischung aus 120 g 3-Methyl-1-vinylimidazoliumjodid, 120 g N-Vinylpyrrolidon und 380 g Wasser wurde mit 10 gew.-%iger Natronlauge auf einen pH-Wert von 7,5 eingestellt (Zulauf 1). Aus 3,5 g 2,2'-Azobis-(2-methylpropionamidin)dihydrochlorid und 100 g Wasser wurde Zulauf 2 hergestellt. In einem 2 l-Rührbehälter, der mit Rührer, Heizung, Rückflußkühler und Dosievorrichtung ausgestattet war, wurden 300 g Wasser, 100 ml Zulauf 1 und 12 ml Zulauf 2 vorgelegt und unter Röhren auf 60°C erhitzt. Bei dieser Temperatur wurden der restliche Zulauf 1 innerhalb von 5 Stunden und der restliche Zulauf 2 innerhalb von 6 Stunden zudosiert. Anschließend wurde noch zwei Stunden lang bei dieser Temperatur gerührt. Man erhielt eine klare, viskose Polymerlösung. Der K-Wert des Polymeren betrug 288,7 (0,1 gew.-%ig).

#### Beispiel 4

50 Eine Mischung aus 48 g 3-Methyl-1-vinylimidazoliummethylsulfat, 192 g N-Vinylpyrrolidon und 350 g Wasser wurde mit 10 gew.-%iger Natronlauge auf einen pH-Wert von 7,8 eingestellt (Zulauf 1). Aus 3,0 g 2,2'-Azobis-(2-methylpropionamidin)dihydrochlorid und 100 g Wasser wurde Zulauf 2 hergestellt. In einem 2 l-Rührbehälter, der mit Rührer, Heizung, Rückflußkühler und Dosievorrichtung ausgestattet war, wurden 300 g Wasser, 100 ml Zulauf 1 und 12 ml Zulauf 2 vorgelegt und unter Röhren auf 60°C erhitzt. Bei dieser Temperatur wurden der restliche Zulauf 1 innerhalb

von' 4 Stunden und der restliche Zulauf 2 innerhalb von 6 Stunden zudosiert. Anschließend wurde noch eine Stunde lang bei dieser Temperatur gerührt. Man erhielt eine klare, viskose Polymerlösung. Der K-Wert des Polymeren betrug 300,4 (0,1 gew.-%ig).

5 Beispiel 5

Eine Mischung aus 24 g 3-Methyl-1-vinylimidazoliummethysulfat, 216 g N-Vinylpyrrolidon und 480 g Wasser wurde mit 10 gew.-%iger Natronlauge auf einen pH-Wert von 7,3 eingestellt (Zulauf 1). Aus 3,0 g tert.-Butylpermedecanoat und 20 g Ethanol wurde Zulauf 2 hergestellt. In einem 2 l-Rührbehälter, der mit Rührer, Heizung, Rückflußkühler und Dosierzvorrichtung ausgestattet war, wurden 300 g Wasser, 120 ml Zulauf 1 und 2,5 ml Zulauf 2 vorgelegt und unter Röhren auf 55°C erhitzt. Bei dieser Temperatur wurden der restliche Zulauf 1 innerhalb von 5 Stunden und der restliche Zulauf 2 innerhalb von 7 Stunden zudosiert. Anschließend wurde noch eine Stunde lang bei dieser Temperatur gerührt. Man erhielt eine klare, viskose Polymerlösung. Der K-Wert des Polymeren betrug 297,2 (0,1 gew.-%ig).

15 Beispiel 6

Eine Mischung aus 240 g 3-Methyl-1-vinylimidazoliummethysulfat und 380 g Wasser wurde mit 10 gew.-%iger Natronlauge auf einen pH-Wert von 7,9 eingestellt (Zulauf 1). Aus 4,2 g tert.-Amylperneodecanoat und 20 g Ethanol wurde Zulauf 2 hergestellt. In einem 2 l-Rührbehälter, der mit Rührer, Heizung, Rückflußkühler und Dosierzvorrichtung ausgestattet war, wurden 300 g Wasser, 100 ml Zulauf 1 und 2,5 ml Zulauf 2 vorgelegt und unter Röhren auf 53°C erhitzt. Bei dieser Temperatur wurden der restliche Zulauf 1 innerhalb von 6 Stunden und der restliche Zulauf 2 innerhalb von 8 Stunden zudosiert. Anschließend wurde noch eine Stunde lang bei 65°C gerührt. Nach dem Abkühlen erhielt man erhielt eine klare, gelbliche, viskose Polymerlösung. Der K-Wert des Polymeren betrug 103,2 (1 gew.-%ig).

25 Beispiel 7

Eine Mischung aus 120 g 3-Methyl-1-vinylimidazoliummethysulfat, 120 g N-Vinylpyrrolidon, 1,2 g Mercaptoethanol und 350 g Wasser wurde mit konzentrierter Ammoniaklösung auf einen pH-Wert von 7,5 eingestellt (Zulauf 1). Aus 3,0 g 2,2'-Azobis-(2-methylpropionamidin)dihydrochlorid und 100 g Wasser wurde Zulauf 2 hergestellt. In einem 2 l-Rührbehälter, der mit Rührer, Heizung, Rückflußkühler und Dosierzvorrichtung ausgestattet war, wurden 300 g Wasser, 100 ml Zulauf 1 und 12 ml Zulauf 2 vorgelegt und unter Röhren auf 55°C erhitzt. Bei dieser Temperatur wurden der restliche Zulauf 1 innerhalb von 7 Stunden und der restliche Zulauf 2 innerhalb von 9 Stunden zudosiert. Anschließend wurde noch eine Stunde lang bei dieser Temperatur gerührt. Man erhielt eine klare, viskose Polymerlösung. Der K-Wert des Polymeren betrug 82,3 (1 gew.-%ig).

35 Beispiel 8

Eine Mischung aus 72 g 3-Methyl-1-vinylimidazoliummethysulfat gelöst in 88 g Wasser, 168 g N-Vinylpyrrolidon und 300 g Wasser wurde mit 10 gew.-%iger Natronlauge auf einen pH-Wert von 7,6 eingestellt (Zulauf 1). Aus 3,1 g tert.-Butylperacetat, gelöst in 20 g Ethanol, wurde Zulauf 2 hergestellt. In einem 2 l-Rührbehälter, der mit Rührer, Heizung, Rückflußkühler und Dosierzvorrichtung ausgestattet war, wurden 300 g Wasser, 100 ml Zulauf 1 und 2,5 ml Zulauf 2 vorgelegt und unter Röhren bis zum Sieden erhitzt. Bei dieser Temperatur wurden der restliche Zulauf 1 innerhalb von 5 Stunden und Zulauf 2 innerhalb von 7 Stunden zudosiert. Anschließend wurde noch eine Stunde unter Rückfluß gerührt. Nach dem Abkühlen erhielt man eine klare, viskose Polymerlösung. Der K-Wert des Polymeren betrug 203,7 (0,1 gew.-%ig).

Beispiel 9

Eine Mischung aus 96 g 3-Ethyl-1-vinylimidazoliummethysulfat gelöst in 120 g Wasser, 144 g N-Vinylpyrrolidon und 300 g Wasser wurde mit 10 gew.-%iger Natronlauge auf einen pH-Wert von 7,5 eingestellt (Zulauf 1). Aus 2,8 g tert.-Butylperpivalat, gelöst in 20 g Ethanol, wurde Zulauf 2 hergestellt. In einem 2 l-Rührbehälter, der mit Rührer, Heizung, Rückflußkühler und Dosierzvorrichtung ausgestattet war, wurden 300 g Wasser, 100 ml Zulauf 1 und 2,5 ml Zulauf 2 vorgelegt und unter Röhren bis auf 65°C erhitzt. Bei dieser Temperatur wurden der restliche Zulauf 1 innerhalb von 5 Stunden und Zulauf 2 innerhalb von 7 Stunden zudosiert. Anschließend wurde noch eine Stunde unter Rückfluß gerührt. Nach dem Abkühlen erhielt man eine klare, viskose Polymerlösung. Der K-Wert des Polymeren betrug 289,2 (0,1 gew.-%ig).

## Beispiel 10

5 Eine Mischung aus 120 g 3-Ethyl-1-vinylimidazoliummethylsulfat gelöst in 150 g Wasser, 120 g 2-Hydroxyethylacrylat und 250 g Wasser wurde hergestellt (Zulauf 1). Aus 2,9 g tert.-Amylper-2-ethylhexanoat und 30 g Ethanol wurde Zulauf 10 2 hergestellt. In einem 2 l-Rührbehälter, der mit Rührer, Heizung, Rückflußkühler und Dosievorrichtung ausgestattet war, wurden 300 g Wasser, 100 ml Zulauf 1 und 4 ml Zulauf 2 vorgelegt und unter Rühren bis auf 85°C erhitzt. Bei dieser Temperatur wurden der restliche Zulauf 1 innerhalb von 5 Stunden und Zulauf 2 innerhalb von 7 Stunden zudosiert. Anschließend wurde noch eine Stunde unter Rückfluß gerührt. Nach dem Abkühlen erhielt man eine klare, viskose Polymerlösung. Der K-Wert des Polymeren betrug 88,2 (0,1 gew.-%ig).

## Beispiel 11

15 Eine Mischung aus 120 g 2,3-Dimethyl-1-vinylimidazoliummethylsulfat, 120 g N-Vinylpyrrolidon und 400 g Wasser wurde mit 10 gew.-%iger Natronlauge auf einen pH-Wert von 7,5 eingestellt (Zulauf 1). Aus 2,7 g Di-tert.-butylperoxid und 30 g Ethanol wurde Zulauf 2 hergestellt. In einem 1,5 l-Druckbehälter, der mit Rührer, Heizung, Rückflußkühler und Dosievorrichtung ausgestattet war, wurden 300 g Wasser, 100 ml Zulauf 1 und 4 ml Zulauf 2 vorgelegt und unter Rühren bis auf 135°C erhitzt. Dabei baute sich ein Druck von 3,1 atm auf. Bei 135°C wurde der restliche Zulauf 1 innerhalb von 5 Stunden und Zulauf 2 innerhalb von 7 Stunden zudosiert. Anschließend wurde noch eine Stunde bei dieser Temperatur gerührt. Man erhielt eine klare, gelbliche, viskose Polymerlösung. Der K-Wert des Polymeren betrug 20 85,3 (1 gew.-%ig).

## Beispiel 12

25 Eine Mischung aus 218 g 3-Methyl-1-vinylimidazoliummethylsulfat, gelöst in 280 g Wasser, 12 g N-Vinylpyrrolidon und 150 g Wasser wurde mit 10 gew.-%iger Natronlauge auf einen pH-Wert von 7,4 gestellt (Zulauf 1). Aus 3,0 g 2,2'-Azobis(2-methylpropionamidin)dihydrochlorid und 100 g Wasser wurde Zulauf 2 hergestellt. In einem 1,5 l-Druckbehälter, der mit Rührer, Heizung, Rückflußkühler und Dosievorrichtung ausgestattet war, wurden 250 g Wasser, 100 ml Zulauf 1 und 4 ml Zulauf 2 vorgelegt und unter Rühren bis auf 55°C erhitzt. Der Druck wurde so eingestellt, daß die Reaktionsmischung siedet (ca. 200 mbar). Bei dieser Temperatur wurde der restliche Zulauf 1 innerhalb von 5 Stunden und Zulauf 2 innerhalb von 7 Stunden zudosiert. Anschließend wurde noch eine Stunde bei dieser Temperatur gerührt. Man erhielt eine klare viskose Polymerlösung. Der K-Wert des Polymeren betrug 107,3 (1 gew.-%ig).

## Beispiel 13

35 Es wurde das Korrosionsverhalten der Stähle Nr. 1.4541 (V<sub>2</sub>A-Stahl) und 1.4571 (V<sub>4</sub>A-Stahl) bei 70°C in Wasser untersucht. Die Versuchszeit betrug 3 Wochen; nach jeweils einer Woche wurde das Medium erneuert. Ferner wurde eine elektrochemische Untersuchung auf Lochfraßgefahr durchgeführt. Tabelle 1 zeigt die Ergebnisse.

Tabelle 1

		lineare Korrosionsgeschwindigkeit pro Jahr in mm pro Jahr	
		V <sub>2</sub> A-Stahl	V <sub>4</sub> A-Stahl
	Zum Vergleich:		
	Beispiel 1 (1)	aus	0,023 (Lochfraßgefahr)
	Beispiel 6 (1)	aus	0,02
	Beispiel 13 (1)	aus	0,015 (Lochfraßgefahr)
			0,018
	erfindungsgemäß:		
	Beispiel 1	< 0,001	< 0,001
	Beispiel 6	< 0,001	< 0,001

## Beispiel 14

## Ladungsdichte

5 Die Ladungsdichte wurde ermittelt nach dem Verfahren von D. Horn, beschrieben in Progr. Colloid and Polym. Sci. 65, S. 251-264 (1978). Diese Methode ist ein automatisiertes kolorimetrisches Titrierverfahren zur Bestimmung von organischen Polyelektrolyten in wässriger Lösung und beruht auf der Komplexbildung zwischen kationischen und anionischen Polymeren. Tabelle 2 zeigt die Ergebnisse.

10

Tabelle 2

	Beispiele	Ladungsdichte (bez. auf Feststoff, bei 20°C und pH 7) in meq/g
erfindungsgemäß:		
Bsp. 1		4,3
Bsp. 2		2,3
Bsp. 6		4,6
Zum Vergleich:		
Bsp. 6 aus (1)		6,5
Bsp. 5 aus (1)		2,1
Bsp. 13 aus (1)		3,4
Bsp. 6 aus (2)		0,7
Bsp. 7 aus (2)		1,0
Bsp. 1 aus (3)		0,3
Bsp. 2 aus (3)		0,9
Bsp. 7 aus (3)		0,6

## Beispiel 15

30

## Hydrolyseversuche

Tabelle 3 zeigt die Ergebnisse von Hydrolyseversuchen, bei denen der prozentuale Anteil an hydrolysiertem Material in Abhängigkeit von der Zeit bestimmt wurde.

35

Tabelle 3

		Temperatur °C	pH-Wert	% Hydrolyse Monate			
				1	2	3	4
erfindungsgemäß Beispiel 2	45	10	0	0	0	0	0
	25	10	0	0	0	0	0
	45	7	0	0	0	0	0
	25	7	0	0	0	0	0
zum Vergleich: Beispiel 6 aus (3)	45	10	5	3	-	10	
	25	10	5	3	-	4	
	45	7	5	10	-	16	
	25	7	5	10	-	8	
zum Vergleich: Beispiel 24 aus (3)	45	10	30	-	51,0	90	
	25	10	14	-	14,4	30,6	
	45	7	8,5	-	15,6	22,0	
	25	7	0	-	0	4,8	

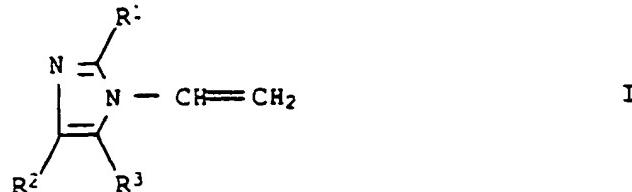
Tabelle 3 (fortgesetzt)

	Temperatur °C	pH-Wert	% Hydrolyse Monate			
			1	2	3	4
erfindungsgemäß Beispiel 6	45	10	0	0	0	0
	25	10	0	0	0	0
	45	7	0	0	0	0
	25	7	0	0	0	0
zum Vergleich: Beispiel 13 aus (1)	45	10	0	0	0	0
	25	10	0	0	0	0
	45	7	0	0	0	0
	25	7	0	0	0	0

**Patentansprüche**

1. Verwendung von Homo- oder Copolymerisaten auf Basis von quaternisierten 1-Vinylimidazolen, welche aus

A) 10 bis 100 Gew.-% eines 1-Vinylimidazols der allgemeinen Formel I



in der R<sup>1</sup> bis R<sup>3</sup> für Wasserstoff oder C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl stehen, und

B) 0 bis 90 Gew.-% weiterer copolymerisierbarer Monomerer, jeweils bezogen auf die Summe aus A in quaternisierter Form und B,

aufgebaut sind, als organische Polyelektrolyte in kosmetischen Zubereitungen, in Mitteln zur Leitfähigkeitserhöhung, in Flockungsmitteln und in Hilfsmitteln bei der Erdölgewinnung, dadurch gekennzeichnet, daß man solche Homo- oder Copolymerisate einsetzt, bei deren Herstellung als Quaternierungsmittel Verbindungen der allgemeinen Formel II



in der

45 R<sup>4</sup> für C<sub>1</sub>- bis C<sub>20</sub>-Alkyl oder Benzyl steht,

A Jodid, Carbonat, Methylsulfat, Ethylsulfat oder Sulfat bezeichnet und

n die Zahl 1 oder 2 bedeutet,

50 verwendet wurden.

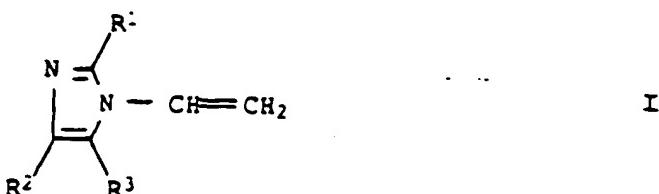
2. Verwendung von Homo- oder Copolymerisaten auf Basis von quaternisierten 1-Vinylimidazolen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man solche Homo- oder Copolymerisate einsetzt, bei deren Herstellung als Quaternierungsmittel Methyljodid, Dimethylsulfat oder Diethylsulfat verwendet wurden.

3. Verwendung von Homo- oder Copolymerisaten auf Basis von quaternisierten 1-Vinylimidazolen nach Anspruch 1 oder 2, wobei das Polymerisat aus unsubstituiertem 1-Vinylimidazol als Komponente A aufgebaut ist.

4. Verwendung von Copolymerisaten auf Basis von quaternisierten 1-Vinylimidazolen nach den Ansprüchen 1 bis 3, wobei das Copolymerisat aus 1-Vinylpyrrolidon, 2-Hydroxyethylacrylat, 2-Hydroxyethylmethacrylat, 2-Hydroxypropylacrylat, 3-Hydroxypropylacrylat oder einer Mischung hieraus als Komponente B aufgebaut ist.
5. Verwendung von Homo- oder Copolymerisaten auf Basis von quaternisierten 1-Vinylimidazolen nach den Ansprüchen 1 bis 4, wobei das Polymerisat aus der Komponente A alleine oder aus 10 bis 98 Gew.-% der Komponente A in quaternisierter Form und 2 bis 90 Gew.-% der Komponente B aufgebaut ist.

## 10 Claims

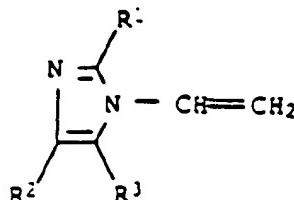
1. Use of a homo- or copolymer based on a quaternized 1-vinylimidazole, which is composed of  
 15 A) from 10 to 100% by weight of a 1-vinylimidazole of the formula I  
 where R<sup>1</sup> to R<sup>3</sup> are each hydrogen or C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-alkyl, and  
 20 B) from 0 to 90% by weight, based in each case on the sum of A in quaternized form and B, of further copolymerizable monomers,  
 25 as an organic polyelectrolyte in cosmetic formulations, in agents for increasing conductivity, in flocculants and in assistants for oil production, wherein the homo- or copolymer used is one which has been prepared using, as quaternizing agent, a compound of the formula II



- 30 where R<sup>4</sup> is C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-alkyl or benzyl, A is iodide, carbonate, methyl sulfate, ethyl sulfate or sulfate and n is 1 or 2.  
 35 2. Use of a homo- or copolymer based on a quaternized 1-vinylimidazole as claimed in claim 1, wherein the homo- or copolymer used is one which has been prepared using, as quaternizing agent, methyl iodide, dimethyl sulfate or diethyl sulfate.  
 40 3. Use of a homo- or copolymer based on a quaternized 1-vinylimidazole as claimed in claim 1 or 2, wherein the polymer is composed of unsubstituted 1-vinylimidazole as component A.  
 45 4. Use of a copolymer based on a quaternized 1-vinylimidazole as claimed in any of claims 1 to 3, wherein the copolymer is composed of 1-vinylpyrrolidone, 2-hydroxyethyl acrylate, 2-hydroxyethyl methacrylate, 2-hydroxypropyl acrylate, 3-hydroxypropyl acrylate or a mixture thereof as component B.  
 50 5. Use of a homo- or copolymer based on a quaternized 1-vinylimidazole as claimed in any of claims 1 to 4, wherein the polymer is composed of component A alone or of from 10 to 98% by weight of component A in quaternized form and from 2 to 90% by weight of component B.

## 55 Revendications

1. Utilisation, comme polyélectrolytes organiques dans des préparations cosmétiques, dans des moyens pour éléver la conductibilité dans des moyens de flocage et dans des auxiliaires pour exploitation pétrolière, d'homo- ou co-polymerisats à base de 1-vinylimidazoles quaternisés qui sont formés de  
 A) 10 à 100 % en poids d'un 1-vinylimidazole de formule générale I



10 dans laquelle R<sup>1</sup> à R<sup>3</sup> sont mis pour hydrogène ou alkyle en C1- à C4

15 B) 0 à 90 % en poids d'autres monomères copolymérisables, pourcentages rapportés chacun à la somme de A sous forme quaternisé et de B

15 caractérisé par le fait que l'on utilise des homo- ou copolymérisats pour la préparation desquels sont utilisés, comme agent de quaternisation, des composés de formule générale II



II

dans laquelle

20 R<sup>4</sup> est mis pour alkyle en C1 à C20 ou benzyle

A représente iodure, carbonate, sulfate de méthyle, sulfate d'éthyle ou sulfate et

25 n représente le nombre 1 ou 2.

- 2. Utilisation d'homo- ou copolymérisats à base de 1-vinylimidazoles quaternisés selon la revendication 1, caractérisée par le fait qu'on incorpore des homo- ou copolymérisats tels que, lors de leur préparation, ont été utilisés, comme agent de quaternisation, du iodure de méthyle, du sulfate de diméthyle ou du sulfate de diéthyle.
- 30 3. Utilisation d'homo- ou copolymérisats à base de 1-vinylimidazoles quaternisés selon la revendication 1 ou 2, le polymérisat étant composé de 1-vinylimidazole non substitué, comme composant A.
- 35 4. Utilisation d'homo- ou copolymérisats à base de 1-vinylimidazoles quaternisés selon les revendications 1 à 3, le copolymérisat étant formé, comme composant B, de 1-vinylpyrrolidone, 2-hydroxyéthylacrylate, 2-hydroxyéthyl-méthacrylate, 2-hydroxypropylacrylate, 3-hydroxypropylacrylate ou d'un mélange de ceux-ci.
- 40 5. Utilisation d'homo- ou copolymérisats à base de 1-vinylimidazoles quaternisés selon les revendications 1 à 4, le polymérisat étant formé du composant A seul ou de 10 à 98 % en poids du composant sous forme quaternisée et 2 à 90 % en poids du composant B.

40

45

50

55

**This Page Blank (uspto)**

## Equivalent To EP 544158

93-176618/22 BASF AG 91.1.26 91DE-4138763 (93.05.27) C08L 39/04, C08F 1/56, C08F 8/44, C09K 7/00, C10G 33/04, C09K 3/16, C08F 26/06 Homo- or copolymers of quat. 1-vinyl imidazoles useful as polyelectrolytes; prep'd. by adding quaternising agent to polymer concn. 1-vinyl imidazole and copolymerisable monomer e.g. vinyl pyrrolidone, for cosmetics and oil recovery agents C93-078827	BADI 91.1.26 *DE 4138763.A1 (R <sup>4</sup> ) <sub>n</sub> A (II) R <sup>4</sup> = 1-20C alkyl or benzyl; A = iodide, carbonate, sulphate or (m)ethyl sulphate; and n = 1-2.	BADI 91.1.26 *DE 4138763.A1 (R <sup>4</sup> ) <sub>n</sub> A (II) R <sup>4</sup> = 1-20C alkyl or benzyl; A = iodide, carbonate, sulphate or (m)ethyl sulphate; and n = 1-2.
		<p><u>USE/ADVANTAGE</u></p> <p>The use of the homo- or copolymers as polyelectrolytes in cosmetic formulations, conductivity enhancing agents, and flocculation and oil recovery agents is claimed.</p> <p>The polymers are non-corrosive, have a high-chargo density and are hydrolysts resistant.</p> <p><u>PREFERRED COMPOSITION</u></p> <p>(I) is unsubard. 1-vinyl imidazole, (II) is one or more of 1-vinylpyrrolidone, 2-hydroxy(m)ethylacrylate, 2-hydroxypropylacrylate or 3-hydroxypropylacrylate and (III) is methyl iodide or dimethyl sulphate or diethyl sulphate.</p> <p>Homo- or copolymer comprises 10-98 wt.% (I) in quat. form and 2-90 wt.% (II).</p> <p><u>EXAMPLE</u></p> <p>Mixture (A) comprised 280 g 3-methyl-vinylimidazolum DE4138763-A+</p>

© 1993 Derwent Publications Ltd

methylsulphate, 15 g N-vinylpyrrolidone and 400 g H<sub>2</sub>O with 10 wt.% NaOH at pH 7.5. mixture (B) comprised 2.5 g 2,2'-azobis(2-methylpropionamidine)-dihydrochloride and 100 g H<sub>2</sub>O.

100 ml (A), 12 ml (B) and 300 g H<sub>2</sub>O were heated to 65°C with the remaining (A) added over 5 hrs. and remaining (B) added over 7 hrs. After heating for a further 1 hr., a clear viscous polymer soln. having a K-value of 110.5 (1 wt.% aq. soln., 25°C) was obtd. (9pp288SLDwgNod/0).

Addnl. Data: MEYER H, SANNER A, REINHARDT R, FROSCH F, RAUBENHEIMER H J

**This Page Blank (uspto)**